

### **Concise Explanation of DE 43 25 882 A1**

This foreign prior art reference discloses that the use of cellulase, in combination with inorganic builders, in particular zeolite builders, causes a reduction of redeposition of dirt particles during washing. In other words, this foreign prior art reference teaches that cellulase may be used as an anti-redeposition agent in detergents.



84/3M

(19) BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENTAMT

## (12) Offenlegungsschrift

(10) DE 43 25 882 A 1

(51) Int. Cl. 6:

C 11 D 3/386

DE 43 25 882 A 1

(21) Aktenzeichen: P 43 25 882.4  
(22) Anmeldetag: 2. 8. 93  
(43) Offenlegungstag: 9. 2. 95

(71) Anmelder:

Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

(72) Erfinder:

Meine, Georg, Dr., 40822 Mettmann, DE; Poethkow, Jörg, 40229 Düsseldorf, DE; Upadek, Horst, Dr., 40883 Ratingen, DE

(54) Enzymatischer Vergrauungsinhibitor

(57) Cellulase in Kombination mit anorganischen, insbesondere zeolithischen Buildersubstanzen in Waschmitteln bewirkt überraschenderweise eine Reduzierung der Wiederablagerung von Schmutzpartikeln auf der gewaschenen Wäsche ("Redeposition"). Gegenstand der Anmeldung ist daher die Verwendung von Cellulase als Vergrauungsinhibitor in Wasch- oder Reinigungsmitteln.

DE 43 25 882 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft einen neuen Vorschlag zum Aufbau von Vergrauungsinhibitor-Systemen zum Einsatz in tensidhaltigen Wasch- und/oder Reinigungsmittelgemischen, die als bevorzugt phosphatfreie Stoffgemische der hier betroffenen Art aufgebaut sein können. Die Erfindung will dabei insbesondere eine weitergehende Verbesserung der Textilvergrauungsverhinderung durch sogenannte Cobuilder-Komponenten in Builder-Systemen ermöglichen, die als Hauptbuilder feinteilige und unter Einsatzbedingungen unlösliche, insbesondere entsprechende anorganische beziehungsweise mineralische Komponenten zusammen mit einem Vergrauungsinhibitor enthalten, wobei üblicherweise dieser Vergrauungsinhibitor-Anteil in vergleichsweise geringeren Mengen vorliegt.

In Wasch- und Reinigungsmitteln wird heute als Phosphatsubstitut feinteiliger Zeolith, insbesondere Zeolith-NaA, eingesetzt, der zur Bindung der Härtebildner — vor allem Calcium- und/oder Magnesiumionen — im Waschwasser und Schmutz befähigt ist. In beträchtlichem Ausmaß, insbesondere im Rahmen der Textilwaschmittel, wird allerdings die Mitverwendung sogenannter Cobuilder beziehungsweise Cobuilder-Systeme notwendig, insbesondere um unerwünschten Inkrustationen entgegenzuwirken. In großem Umfange werden heute zusammen mit Zeolith-NaA polymere Polycarboxylate, insbesondere Co-Polymeren auf Basis von Acrylsäure und Maleinsäure, oft gemeinsam mit Natriumcarbonat, zu diesem Zweck eingesetzt. Zusätzlich werden Komplexbildner, wie Salze der Nitrilotriessigsäure (NTA) und Phosphonsäuredervate (HEDP) mitverwendet. Cobuilder-Kombinationen dieser Art wirken in Wasch- und Reinigungsmitteln der hier betroffenen Art der Ausfällung schwerlöslicher Calciumsalze und damit den dadurch hervorgerufenen Inkrustationen auf dem Gewebe entgegen. In der Regel werden in solche Waschmittel allerdings noch zusätzlich Vergrauungsinhibitoren eingearbeitet, welche gezielt der Wiederablagerung von in der Waschlauge suspendierten Schmutzteilchen auf dem gewaschenen Textil entgegenwirken sollen.

Gegenstand der deutschen Patentanmeldung DE 41 06 880 sind Waschmittel, insbesondere Textilwaschmittel, die Tenside, Zeolith und Alkalisilikat sowie gegebenenfalls ein Peroxybleichmittel enthalten, wobei es dort durch Auswahl eines bestimmten feinteiligen hydratisierten Zeoliths mit einer mittleren Teilchengröße von 1 bis 5 µm in Kombination mit beschränkten Mengen eines festen ausgewählten Alkalisilikats möglich wird, die Mittel frei von wasserlöslichen organischen Komplexbildnern aus der Gruppe der substituierten Phosphonate, frei von polymeren Polycarboxylaten und frei von Alkalicarbonaten auszustalten. Gleichwohl werden befriedigende Waschergebnisse insbesondere auch bezüglich der Sekundärwirkungen, das heißt zu den jeweils bestimmten Prozentgehalten an Asche und Gewebeinkrustation, erhalten.

In der deutschen Offenlegungsschrift DE 33 29 400 wird vorgeschlagen, eine Mischung aus Methylcellulose, Carboxymethylcellulose und Copolymeren der (Meth-)Acrylsäure und Maleinsäure im Mischungsverhältnis von 1 zu 1,5–4 zu 3–10 als vergrauungsverhütenden Zusatz in zeolithhaltigen Waschmitteln zu verwenden, wobei die Celluloseether bestimmte Substitutionsgrade aufweisen müssen.

Die europäische Patentanmeldung EP 054 325 beschreibt den Einsatz von ternären Mischungen aus Natriumcarboxymethylcellulose, einem linearen Polycarboxylat und C<sub>1</sub>–<sub>3</sub>-Alkylcellulose mit Substitutionsgraden von mindestens 0,5 und Polymerisationsgraden bis zu 300 in Waschmitteln zur Vergrauungsinhibierung.

Obwohl die genannten Mischungen durchaus zufriedenstellende Ergebnisse zu zeigen in der Lage sind, besteht dennoch das Bedürfnis, wirksamere Vergrauungsinhibitoren zu entwickeln.

Auf der anderen Seite sind Waschmittel und Waschhilfsmittel, welche Enzyme enthalten, seit langer Zeit bekannt. Insbesondere proteolytische Enzyme werden seit über 60 Jahren in Textilwaschmitteln eingesetzt und haben sich als sehr reinigungswirksamer Bestandteil gegenüber Eiweißschmutzungen bewährt. Demgegenüber liegt die vorteilhafte Wirkung von cellulolytischen Enzymen zwar nicht primär auf dem Gebiet der Entfernung von Textilanschmutzungen, sondern beruht eher auf den textilweichmachenden und farbauffrischenden Eigenschaften dieses Enzyms, jedoch kann Cellulase in Waschmitteln auch zur Reinigungsleistung beitragen, wie exemplarisch in der Arbeit von Hoshino et al., J. Am. Oil Chem. Soc. 70 (1993), 53 bis 58 beschrieben. Cellulasehaltige Waschmittel sind beispielsweise aus den europäischen Patentanmeldungen EP 120 528, betreffend ein textilweichmachendes Waschmittel, welches 2 Gew.-% bis 50 Gew.-% Aniontensid und/oder nichtionisches Tensid, 0,5 Gew.-% bis 15 Gew.-% eines tertiären Amins und eine Cellulase enthält, EP 177 165, betreffend ein textilweichmachendes Waschmittel, welches ein Tonmineral und Cellulase enthält, EP 173 398, betreffend ein Waschmittel, das Cellulase und ein mono- oder di-langketiges, primäres oder sekundäres Amin enthält, EP 173 397, betreffend ein alkalisches Waschmittel, das 2 Gew.-% bis 50 Gew.-% Aniontensid und/oder nichtionisches Tensid, 0,5 Gew.-% bis 15 Gew.-% kationischen Gewebeleichmacher, bis zu 80 Gew.-% Builder und eine Cellulase aus Pilzen enthält, und EP 269 169, betreffend ein Waschmittel, das Cellulase und ein Di- oder Polyamin mit tertiärem Stickstoff beziehungsweise eine entsprechende Ammoniumverbindung enthält, bekannt. In diesen bekannten Mitteln wird die Cellulase als textilweichmachende Komponente, in der Regel in Kombination mit weiteren textilweichmachenden Stoffen, eingesetzt. In der europäischen Patentanmeldung EP 508 358 wird eine Kombination aus Cellulase und Polyvinylpyrrolidon als farbübertragungsverhindernde Wirkstoffzusammensetzung vorgeschlagen.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß Cellulase, insbesondere in Kombination mit anorganischen,

der gewaschenen Wäsche (Redeposition) bewirkt:

regenstand der Erfindung ist daher die Verwendung von Cellulase in Wasch- und Reinigungsmitteln.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die entsprechende Verwendung in Wasch- oder Reinigungsmitteln, die feinteiligen wasserunlöslichen anorganischen Builder, insbesondere Zeolith, enthalten.

In einer bevorzugten Ausgestaltung bezieht sich dieser Aspekt der Erfindung auf die Verwendung von Cellulase zur Verringerung der Redeposition bei der Textilwäsche mit Textilwaschmitteln auf Basis feinteiliger

wasserunlöslicher anorganischer Builder-Komponenten, insbesondere Zeolith NaA.

Zu den sonstigen üblichen Bestandteilen derartiger Mittel sind in diesem Fall synthetische Tenside, vorzugsweise Anionentenside vom Sulfat- und/oder Sulfonat-Typ und/oder nichtionische Tenside, weitere Enzyme, insbesondere Protease, Amylase und/oder Lipase, sowie organische und/oder anorganische Salze, insbesondere Alkalicarbonate, Alkalisulfate und die Alkalosalze niederer Dicarbonsäuren mit 2 bis 6 C-Atomen, zu rechnen. Weiterhin kommen Schaumregulierende Substanzen, beispielsweise Silikone oder Paraffine, Bleichmittel, beispielsweise Perborat oder Percarbonat, Bleichaktivatoren, beispielsweise TAED oder DADHT, und Minderkomponenten, wie farb- oder Duftstoffe, in Frage. Falls das Mittel in flüssiger Form konfektioniert werden soll, können zusätzliche Mengen an Wasser und/oder organischen Lösungsmittel eingearbeitet werden. Übliche Cobuilder beziehungsweise Komplexbildner, wie polymere Polycarboxylate, Polycarbonsäuren, insbesondere Citronensäure, Aminopolycarbonsäuren oder Polyphosphonsäuren beziehungsweise deren Salze, können in den Mitteln ebenfalls enthalten sein. Die letztgenannten Komponenten kommen insbesondere für den Einsatz in flüssigen Mitteln in Frage, die nur geringe Anteile von wasserunlöslichem, wasserdispersierbarem anorganischen Builder enthalten oder völlig frei von derartigen Bestandteilen sind. In derartigen Mitteln beträgt der Anteil an genannten wasserlöslichen organischen Buildernmaterialien vorzugsweise bis zu 30 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 20 Gew.-%.

Die erfundungsgemäß zu verwendende Cellulase kann ein aus Bakterien oder Pilzen gewinnbares Enzym sein, welches ein pH-Optimum vorzugsweise im fast neutralen bis schwach alkalischen Bereich von 6 bis 9,5 aufweist. Derartige Cellulasen sind beispielsweise aus den deutschen Offenlegungsschriften DE 31 17 250, DE 32 07 825, DE 32 07 847, DE 33 22 950 oder den europäischen Patentanmeldungen EP 265 832, EP 269 977, EP 270 974, EP 273 125 sowie EP 339 550 bekannt. Cellulase wird vorzugsweise in solchen Mengen verwendet, daß ein fertiges Waschmittel eine cellulolytische Aktivität von 0,35 CEVU/g bis 52,5 CEVU/g (Cellulose-Viscosity-Units, basierend auf der Viskositätszunahme von CMC-Lösungen bei der enzymatischen Hydrolyse der CMC wie in der Publikation AF-253/1 von Novo beschrieben), insbesondere von 0,7 CEVU/g bis 35 CEVU/g und besonders bevorzugt von 1,4 CEVU/g bis 14 CEVU/g aufweist.

Die erfundungsgemäß zu verwendende Cellulase wie auch die gewünschtenfalls zusätzlich eingesetzten Enzyme, zu denen insbesondere Protease, Amylase und Lipase zu rechnen sind, welche vorzugsweise in Mengen von 0,1 Gew.-% bis 2 Gew.-% im Mittel vorhanden sind, können in Form von Flüssigformulierungen, gegebenenfalls unter Stabilisatorzusatz, in partikelförmigen Waschmitteln jedoch vorzugsweise in an Trägerstoffe adsorbiert Form, in Hülfsstoffen eingebettet oder in Form üblicher Granulate mit anorganischen und/oder organischen Trägermaterialien, wie beispielsweise in der deutschen Patentschrift DE 16 17 232, den deutschen Offenlegungsschriften DT 20 32 766 oder DE 40 41 752 oder den europäischen Patentanmeldungen EP 168 526, EP 170 360, EP 270 608 oder EP 304 331 beschrieben, eingesetzt werden. Dabei können die Enzyme in getrennten Partikeln enthalten sein oder in Form eines Mehrenzym-Granulats, wie beispielsweise in den internationalen Patentanmeldungen WO 90/09440 oder WO 90/09428 sowie dem dort zitierten Stand der Technik beschrieben, eingesetzt werden. In den partikelförmig konfektionierten Enzymen beträgt der Gehalt an cellulolytischem Protein üblicherweise etwa 20 mg/g bis 100 mg/g.

Der Cellulase-Vergrauungsinhibitor wird vorzugsweise in solchen Mengen verwendet, daß das Gewichtsverhältnis zur Builderkomponente 1 : 1000 bis 1 : 5, insbesondere 1 : 500 bis 1 : 10 beträgt. Vorzugsweise beträgt der Gehalt an Cellulase in Waschmitteln daher 0,5 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 6 Gew.-%, bezogen auf fertiges Mittel. Im Fall von partikelförmig konfektionierter Cellulase bedeuten die Mengenangaben Cellulasehaltige Partikel.

Als Builderhauptkomponente enthalten Mittel, in denen Cellulase vorzugsweise erfundungsgemäß verwendet wird, wasserunlösliches, wasserdispersierbares anorganisches Buildernmaterial in Waschmittelqualität in Mengen von vorzugsweise 20 Gew.-% bis 65 Gew.-%, insbesondere 25 Gew.-% bis 60 Gew.-% und besonders bevorzugt von 45 Gew.-% bis 55 Gew.-%, jeweils bezogen auf fertiges Mittel. Unter diesen sind die kristallinen Alkalisilikate der eingangs genannten Art sowie die kristallinen oder amorphen Alkalialumosilikate, insbesondere Zeolith NaA und NaX, bevorzugt. Geeignete Alumosilikate weisen insbesondere keine Teilchen mit einer Korngröße über 30 µm auf und bestehen vorzugsweise zu wenigstens 80 Gew.-% aus Teilchen mit einer Größe unter 10 µm. Ihr Calciumbindevermögen, das nach den Angaben der deutschen Patentschrift DE 24 12 837 bestimmt werden kann, liegt im Bereich von 100 bis 200 mg CaO pro Gramm. Zusätzlich zum genannten Alumosilikat oder an seiner Stelle kann ein derartiges Mittel auch kristalline Alkalisilikate mit Schichtstruktur, unter diesen vorzugsweise Natriumsilikate, wie beispielsweise die aus den europäischen Patentanmeldungen EP 164 514, EP 164 552 und EP 293 640 bekannten sogenannten kristallinen Disilikate, beispielsweise β- oder δ-Natriumdisilikate, oder die aus den europäischen Patentanmeldungen EP 150 442 und EP 151 295 bekannten kristallinen Polysilikate mit Schichtstruktur, beispielsweise vom Magadiit-Typ, enthalten. In einer bevorzugten Ausführungsform wird Cellulase in Mitteln als Vergrauungsinhibitor verwendet, welche als Hauptbuilder Kompositionen aus, bezogen auf gesamtes Mittel, 35 Gew.-% bis 55 Gew.-% Zeolith und 1 Gew.-% bis 15 Gew.-% kristallinem Schichtsilikat enthalten.

Zusätzlich zum genannten anorganischen Builder können weitere insbesondere wasserlösliche anorganische

Kalziumcarbonate und Magnesiumkarbonat

als Kalktiegewichtsstabilisatoren eingesetzt

von 1 Gew.-% bis 15 Gew.-% vorhanden sein.

Die Mittel, in denen Cellulase erfundungsgemäß verwendet wird, können synthetisches anionisches Tensid des Sulfat- oder Sulfonat-Typs in Mengen von 5 Gew.-% bis 25 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 9 Gew.-% und insbesondere von 15 Gew.-% bis 22 Gew.-% enthalten. Geeignete Sulfonat-Tenside sind insbesondere Alkylbenzoisulfonate mit linearen C<sub>4</sub> bis C<sub>15</sub>-Alkylgruppen am Benzolkern, die als Alkali- oder Ammoniumsalze

vorliegen. Zu den geeigneten Aniontensiden des Sulfonat-Typs gehören weiterhin die durch Umsetzung von Fettsäureestern mit Schwefeltrioxid und anschließender Neutralisation erhältlichen  $\alpha$ -Sulfoester, insbesondere die sich von Fettsäuren mit 8 bis 22 C-Atomen, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen, und linearen Alkoholen mit 1 bis 6 C-Atomen, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen, ableitenden Sulfonierungsprodukte, sowie die von diesen ableitbaren Sulfofettsäuredisalze.

Zu den brauchbaren Tensiden vom Sulfat-Typ gehören insbesondere primäre Alkylsulfate mit vorzugsweise linearen Alkylresten mit 10 bis 20 C-Atomen, die ein Alkali-, Ammonium- oder Alkyl- beziehungsweise Hydroxyalkyl-substituiertes Ammoniumion als Gegenkation besitzen. Besonders geeignet sind die Derivate der linearen Alkohole mit insbesondere 12 bis 18 C-Atomen und deren verzweigtkettiger Analoga, der sogenannten Oxoalkohole. Brauchbar sind demgemäß insbesondere die Sulfatierungsprodukte primärer fettalkohole mit linearen Dodecyl-, Tetradecyl-, Hexadecyl- oder Octadecylresten sowie deren Gemische. Besonders bevorzugte Alkylsulfate enthalten einen Talgalkylrest, das heißt Mischungen mit im wesentlichen Hexadecyl- und Octadecylresten. Die Alkylsulfate können in bekannter Weise durch Reaktion der entsprechenden Alkoholkomponente mit einem üblichen Sulfatierungsreagenz, insbesondere Schwefeltrioxid oder Chlorsulfinsäure, und anschließende Neutralisation mit Alkali-, Ammonium- oder Alkyl- beziehungsweise Hydroxyalkyl-substituierten Ammoniumbasen hergestellt werden.

Außerdem können die sulfatierten Alkoxylierungsprodukte der genannten Alkohole, sogenannte Ethersulfate, in den Mitteln enthalten sein. Vorzugsweise enthalten derartige Ethersulfate 2 bis 30, insbesondere 4 bis 10, Ethylenglykol-Gruppen pro Molekül.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird Cellulase erfindungsgemäß in einem Mittel, das bis zu 25 Gew.-%, insbesondere 10 Gew.-% bis 25 Gew.-%, Aniontensid, das vorzugsweise vollständig aus Alkylsulfat besteht, aber geringe Anteile, insbesondere nicht über 30 Gew.-%, bezogen auf die Alkylsulfat-Komponente, anderer Aniontensid, insbesondere Ethersulfat und/oder Alkylbenzolsulfonat, enthalten kann, verwendet.

Zu den in Frage kommenden nichtionischen Tensiden, die in den Mitteln, in denen Cellulase erfindungsgemäß verwendet wird, in Mengen von vorzugsweise 2 Gew.-% bis 15 Gew.-% und insbesondere von 3 Gew.-% bis 8 Gew.-% enthalten sein können, gehören Alkylglykoside und die Alkoxylate, insbesondere die Ethoxylate und/oder Propoxylate von linearen oder verzweigtkettigen Alkoholen mit 10 bis 22 C-Atomen, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen. Der Alkoxylierungsgrad der Alkohole liegt dabei zwischen 1 und 20, vorzugsweise zwischen 3 und 10. Sie können in bekannter Weise durch Umsetzung der entsprechenden gesättigten oder ungesättigten Alkohole mit den entsprechenden Alkylenoxiden hergestellt werden, wobei der in diesem Zusammenhang gebrauchte Alkoxylierungsgrad dem molaren Verhältnis von Alkohol zu Alkylenoxid entspricht. Geeignet sind insbesondere die Derivate der Fettalkohole, obwohl auch deren verzweigtkettige Isomere zur Herstellung verwendbarer Alkoxylate eingesetzt werden können. Brauchbar sind demgemäß insbesondere die Ethoxylate primärer Alkohole mit linearen Dodecyl-, Tetradecyl-, Hexadecyl- oder Octadecylresten sowie deren Gemische. Dabei ist es möglich, daß ein Teil der eingesetzten nichtionischen Tenside ein Alkoxylierungsprodukt, insbesondere ein Ethoxylierungsprodukt, eines ein- oder mehrfach ungesättigten Fettalkohols, zu denen beispielsweise Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Linoleylalkohol, Linolenylalkohol, Gadoleylalkohol und Erucaalkohol gehören, ist. Außerdem sind entsprechende Ethoxylierungs- und/oder Propoxylationsprodukte von Alkylaminen, vicinalen Diolen und Carbonsäureamiden, die hinsichtlich des Alkylteils den genannten Alkoholen entsprechen, einsetzbar.

Zusätzlich zu den genannten synthetischen Tensiden können die Mittel noch geringe Mengen, beispielsweise bis zu 6 Gew.-% Seife, das heißt ein Alkali- oder Ammoniumsalz einer C<sub>8</sub>- bis C<sub>22</sub>-Carbonsäure, enthalten. Dabei wird bei Seifengehalten von mindestens 2 Gew.-% ein besonders gutes Einspülverhalten der Mittel beobachtet. Derartige Seifengehalte sind daher und auch wegen der schaumregulierenden Wirkung besonders bevorzugt.

Bleichmittel, insbesondere Alkaliperborat, welches als sogenanntes Mono- oder Tetrahydrat vorliegen kann, und/oder Alkalipercarbonat, kann in Mitteln, in denen Cellulase erfindungsgemäß verwendet wird, gewünschtenfalls bis zu 30 Gew.-%, insbesondere von 15 Gew.-% bis 25 Gew.-% enthalten sein.

Als fakultativ enthaltene Bleichaktivatorkomponente ist jede unter Perhydrolysebedingungen organische Persäure liefernde Verbindung geeignet. Zu diesen gehören insbesondere N- oder O-Acylderivatoren, beispielsweise mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethyldiamin, acylierte Glykourile, insbesondere Tetraacetylglykouril, N-acylierte Hydantoin, Hydrazide, Triazole, Triazine, Urazole, Diketopiperazine, Sulfurylamide und Cyanurate, außerdem Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, Carbonsäureester, insbesondere Natrium-isonoronanoylephenolsulfonat, und acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose. Der Bleichaktivator kann in bekannter Weise mit Hülsubstanz überzogen oder, gegebenenfalls unter Einsatz von Granulierhilfsmitteln, granuliert worden sein und gewünschtenfalls weitere Zusatzstoffe, beispielsweise Farbstoff, enthalten. Vorzugsweise enthält ein derartiges Granulat über 90 Gew.-%, insbesondere von 94 Gew.-% bis 99 Gew.-%, Bleichaktivator. Vorzugsweise wird ein Bleichaktivator eingesetzt, der unter den Waschbedingungen Peressigsäure bildet. Unter diesen ist mit Hilfe von Carboxymethylcellulose granuliertes Tetraacetylethyldiamin (TAED) mit mittleren Korngrößen von 0,01 mm bis 0,8 mm, wie es nach dem in der europäischen Patentschrift EP 037 026 beschriebenen Verfahren hergestellt werden kann, und/oder granuliertes 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), wie es nach dem in der deutschen Patent-

DE 10 2010 000 110 V RD Bleichaktivator, aufgeführt, hergestellt werden kann, und/oder beutzt. Falls vorhanden  
beruhigen Bleichaktivator zugesetzt. Steigt der pH-Wert auf 9,5 an, so wird der Bleichaktivator aufgezähmt.

Cellulase wird erfindungsgemäß vorzugsweise in solchen Mitteln verwendet, die einen pH Wert (1-gewichtige Lösung in destilliertem Wasser) von 8,5 bis 11 aufweisen. Zur Einstellung eines gewünschtenfalls schwach alkalischen pH-Werts von insbesondere etwa 8,0 bis 9,5 in 1-gewichtsprozentiger wässriger Lösung können die Mittel feste anorganische und/oder organische Säuren bzw. saure Salze, beispielsweise Alkalihydro-

gensulfate, Bernsteinsäure, Adipinsäure oder Glutarsäure, enthalten. Derartige saure Substanzen sind in derartigen Mitteln vorzugsweise in Mengen nicht über 6 Gew.-%, insbesondere von 1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, enthalten.

Flüssige Mittel, in denen Cellulase erfahrungsgemäß verwendet werden kann, werden normalerweise durch einfaches Vermischen ihrer Bestandteile mit Wasser und/oder einem organischen Lösungsmittel hergestellt. Die Herstellung entsprechender partikelförmiger Mittel kann in bekannter Weise durch Sprühtrocknung von wäßrigen Aufschlämmungen vorgenommen werden, welche die thermisch belastbaren Inhaltsstoffe enthalten, und anschließendes Vermischen des erhaltenen Basispulvers mit den thermisch empfindlichen Bestandteilen, zu denen in erster Linie die erfahrungsgemäß zu verwendende Cellulase sowie die gegebenenfalls weiteren enzymatischen Bestandteile, aber auch Farb- und Duftstoffe gehören, in einem üblichen Mischer, insbesondere einem Trommel-, Rollen-, Band- oder Freifallmischer, wobei auch flüssige beziehungsweise verflüssigte Bestandteile durch Aufsprühen zugemischt werden können. Die Sprühtrocknung der zum Basispulver führenden wäßrigen Aufschlämmung erfolgt in üblicherweise dafür vorgesehenen Anlagen, sogenannten Sprühtürmen, in deren oberem Teil die Aufschlämmung durch Druckdüsen zu feinen Tröpfchen versprüht wird, die sich unter Einwirkung der Schwerkraft in den unteren Teil des Sprühturms bewegen und dabei mit heißen Trocknungsgasen in Kontakt kommen, die im Gleichstrom oder vorzugsweise im Gegenstrom zu den zu trocknenden Partikeln geführt werden. Die so hergestellten partikelförmigen Waschmittel weisen normalerweise Schüttgewichte von 300 g/l bis 600 g/l auf.

Bei Mitteln mit relativ hohem Schüttgewicht wird oft auf die Herstellung durch Kompaktierung oder Pelletierung zurückgegriffen. So kann beispielsweise ein durch Sprühtrocknung und anschließender Nachverdichtung hergestelltes Waschmittelvorprodukt mit einem separat hergestellten Cellulase-Granulat vermischt werden. In diesem Zusammenhang bevorzugt sind gemäß dem Verfahren der internationalen Patentanmeldung WO 91/2047 herstellbare Produkte. Dabei handelt es sich um ein durch strangförmiges Verpressen eines homogenen Vorgemisches, in dem gegebenenfalls der Cellulase-Vergrauungsinhibitor sowie ein Plastifiziermittel enthalten sein kann, über Lochformen, welche vorzugsweise eine Öffnungsweite von 0,5 mm bis 5 mm aufweisen, anschließendes Zerkleinern des Extrudats mittels einer Schneidevorrichtung und nachfolgende Behandlung in einem Rondiergerät hergestelltes Mittel. Alternativ kann der enzymatische Vergrauungsinhibitor auch anschließend als separates Granulat zugegeben werden oder in flüssiger Form auf das verpreßte Vormisch aufgesprührt werden.

Durch die erfahrungsgemäße Verwendung der Cellulase wird ein vollständig biologisch abbaubarer Vergrauungsinhibitor auf natürlicher Basis bereitgestellt, der als zusätzlichen Vorteil gewebeweichmachende Eigenschaften aufweist.

### Beispiele

Aus einem Basiswaschmittel (BW), enthaltend

18,3 Gew.-% Alkylbenzolsulfonat,  
1,34 Gew.-% 5-fach ethoxylierten C<sub>16/18</sub>-Fettalkohol,  
3,4 Gew.-% 5- bis 10-fach ethoxylierten Cetyl-/Oleyl-Alkohol,  
3,0 Gew.-% Seife,  
0,12 Gew.-% Natriumcarbonat,  
49,49 Gew.-% Zeolith Na-A und  
24,35 Gew.-% Wasser

wurden unter entsprechender Verringerung des Wasseranteils durch Zugabe der in Tabelle 1 angegebenen Mengen der dort aufgeführten Bestandteile Waschmittel M1 und M2 gemäß der Erfindung und zum Vergleich die nicht.erfindungsgemäßen Mittel V1 und V2 hergestellt.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

Tabelle 1

Zusätze [Gew.-%]

Mittel	Cellulase <sup>a)</sup>	Carbonsäure <sup>b)</sup>	Polycarboxylat <sup>c)</sup>
M1	1,5	-	-
M2	1,5	3,5	-
V1	-	-	4,5
V2	-	3,5	4,5

- a): Celluzyme(R) 0,7 T (Granulat, Hersteller Novo Industri)  
 b): Sokalan(R) DCS (Hersteller BASF)  
 c): Sokalan(R) CP 5 (Hersteller BASF)

Die Gewebevergrauung — bestimmt über die Remission nach 5 Wäschen — wurde ermittelt, wobei unter den nachfolgenden Bedingungen Waschversuche durchgeführt wurden:

Waschmaschine: Miele w717

Temperatur: 60°C

Waschmittel-Dosierung: 71 g

Wasserhärte: 28°dH

Beladung: 2,5 kg saubere Wäsche (Kopfkissenbezüge, Frottierhandtücher, Unterhemden und Küchenhandtücher)

Flottenmenge: 18 l

Anschmutzung: Bei jeder Wäsche wurden 5 Strängchen Baumwolle mit standardisierter Staub/Hautfett-Anschmutzung hinzugegeben

Die nach der Wäsche mit den angegebenen Rezepturen erhaltenen Zahlenwerte für die Vergrauung (Durchschnittswerte über alle Gewebe) sind in der nachfolgenden Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2

Remission [%] und Vergrauung [%] nach 5 Wäschen

Mittel	Remission	Vergrauung
BW	87,5	0
M1	65,8	24,8
M2	74,8	14,8
V1	58,4	33,3
V2	56,4	35,5

Die Anwendung von M1 und M2 führt zu einer Vergrauung, die ungefähr doppelt so hoch ist wie die Vergrauung, die bei der Anwendung von BW und V1 auftritt. Eine überraschende Beobachtung ist, dass die Anwendung von V2 zu einer mehr als doppelt so hohen Vergrauung führt. Überraschenderweise tritt dieser Effekt schon nach wenigen Anwendungen der Mittel auf.

## Patentansprüche

1. Verwendung von Cellulase als Vergrauungsinhibitor in Wasch- oder Reinigungsmitteln.
2. Verwendung von Cellulase als Vergrauungsinhibitor in Wasch- oder Reinigungsmitteln, die feinteiligen wasserunlöslichen anorganischen Builder enthalten. 5
3. Verwendung von Cellulase zur Verringerung der Redeposition bei der Textilwäsche mit Textilwaschmitteln auf Basis feinteiliger wasserunlöslicher anorganischer Builder-Komponenten.
4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis von Cellulase zu Builder 1 : 1000 bis 1 : 5, insbesondere 1 : 500 bis 1 : 10 beträgt.
5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Wasch- oder Reinigungsmittel als Builder Zeolith, insbesondere Zeolith Na-A, enthält. 10
6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man Cellulase in solchen Mengen, daß das Mittel eine cellulolytische Aktivität von 0,35 CEVU/g bis 52,5 CEVU/g, insbesondere von 0,7 CEVU/g bis 35 CEVU/g aufweist, einsetzt.
7. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Wasch- oder Reinigungsmittel als Builder 20 Gew.-% bis 65 Gew.-%, insbesondere 25 Gew.-% bis 60 Gew.-% wasserunlösliches, wasserdispersierbares anorganisches Buildermaterial in Waschmittelqualität, insbesondere kristallines Alkalisolikat, kristallines und/oder amorphes Alkalialumosilikat, insbesondere Zeolith NaA und/oder NaX, enthält. 15
8. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Wasch- oder Reinigungsmittel 5 Gew.-% bis 25 Gew.-%, insbesondere von 15 Gew.-% bis 22 Gew.-% Anionentensid in Form von Alkylbenzolsulfonat mit linearen C<sub>9</sub>- bis C<sub>15</sub>-Alkylgruppen, der sich von Fettsäuren mit 8 bis 22 C-Atomen, insbesondere 12 bis 18 C-Atomen, und linearen Alkoholen mit 1 bis 6 C-Atomen, insbesondere 1 C-Atomen, ableitenden  $\alpha$ -Sulfoester, der von diesen ableitbaren Sulfofettsäuredisalze, Ethersulfat und/oder primärem Alkylsulfat mit 10 bis 22 C-Atomen, insbesondere 12 bis 18 C-Atomen, und/oder 2 Gew.-% bis 15 Gew.-% nichtionisches Tensid in Form von Alkylglykosiden und/oder Alkoxylaten, insbesondere Ethoxylaten und/oder Propoxylaten von linearen oder verzweigtkettigen Alkoholen mit 10 bis 22 C-Atomen, insbesondere 12 bis 18 C-Atomen, bei denen der Alkoxylierungsgrad der Alkohole zwischen 1 und 20, insbesondere zwischen 3 und 10 liegt, enthält. 20
9. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Wasch- oder Reinigungsmittel bis zu 30 Gew.-%, insbesondere 15 Gew.-% bis 25 Gew.-% Bleichmittel, bis zu 10 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 8 Gew.-% Bleichaktivator und 0,1 Gew.-% bis 2 Gew.-% Protease, Amylase und/oder Lipase enthält. 25
10. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Wasch- oder Reinigungsmittel flüssig ist und bis zu 10 Gew.-% Citronensäure und/oder Citrat enthält. 30
11. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Wasch- oder Reinigungsmittel einen pH-Wert von 7,0 bis 10,0 aufweist. 35

40

45

50

55

60

- Leerseite -